

PCT
INTERNATIONALE ANMELDUNG VON
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationaler Rat



WO 96/03137

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : A61K 35/78, 7/48		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/03137
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 8. Februar 1996 (08.02.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/02755 (22) Internationales Anmeldedatum: 13. Juli 1995 (13.07.95) (30) Prioritätsdaten: P 44 26 148.9 22. Juli 1994 (22.07.94) DE		Eichelkamp 53, D-40723 Hilden (DE). SANDER, Andreas (DE/DE); Karlsbader Strasse 19, D-89257 Illertissen (DE). (81) Bestimmungsstaaten: FI, JP, NO, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE). AARHUS OLIE A/S [DK/DK]; M.P. Bruuns Gade 27, DK-8100 Aarhus C (DK). (71) Anmelder (nur für US): FOGH, Dorte (Erbin des verstorbenen Erfinders) [DK/DK]; Poppelvej 15, 8600 Silkeborg (DK). ANDERSEN, Helge, Troels (Erbin des verstorbenen Erfind- ers) [DK/SE]; Hantverkaregt. 8 b, s, SE-89134 Ömsköldsvik (SE). (72) Erfinder: ANDERSEN, Bent (verstorben). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WACHTER, Rolf [DE/DE]; Clausthal-Zellerfelder-Strasse 48, D-40595 Düsseldorf (DE). TESMANN, Holger [DE/DE]; Unter den Linden 23, D-41363 Jüchen (DE). STRUVE, Alfred [DE/DE]; Am		Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.	
(54) Title: COSMETIC AND/OR PHARMACEUTICAL PREPARATIONS (54) Bezeichnung: KOSMETISCHE UND/ODER PHARMAZEUTISCHE ZUBEREITUNGEN			
(57) Abstract The invention concerns novel cosmetic and/or pharmaceutical preparations having improved properties. These preparations contain shea butter concentrates having an increased content of components which cannot be saponified, ranging from 20 to 80 wt %, relative to the concentrates. (57) Zusammenfassung Es werden neue kosmetische und/oder pharmazeutische Zubereitungen mit verbesserten Eigenschaften vorgeschlagen, die Sheakonzentrate mit einem erhöhten Gehalt an unverseifbaren Anteilen im Bereich von 20 bis 80 Gew.-% - bezogen auf die Konzentrate - enthalten.			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LJ	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Kosmetische und/oder pharmazeutische Zubereitungen

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft kosmetische und/oder pharmazeutische Zubereitungen mit einem Gehalt an Sheakonzentraten, ein Verfahren zur Herstellung dieser Konzentrate sowie deren Verwendung zur Herstellung von kosmetischen und/oder pharmazeutischen Mitteln.

Stand der Technik

Sheafett ist ein natürlicher Fettstoff, der aus der Pflanze "Butyrospermum parkii", dem afrikanischen Sheabutterbaum, gewonnen wird und in kommerziellen Mengen verfügbar ist. Üblicherweise enthält Sheafett 89 bis 98 Gew.-% Triglyceride, Glycerinpartialester und freie Fettsäuren sowie einen Gehalt von 2 bis 11 Gew.-% unverseifbarer Anteile, von denen Kohlenwasserstoffe ("Karitene"), Triterpenalkohole und Sterole die wichtigsten sind. Soweit es sich bei den unverseifbaren Anteilen um Alkohole handelt, liegen diese zum überwiegenden Teil als Zimtsäureester vor. Demzufolge ist die Bezeichnung "Unverseifbares" für diese Fraktion streng genommen nicht zutreffend. Da sich der Begriff jedoch eingebürgert hat, wird

...

auch im folgenden weiterverwendet. Aus der Übersichtsliteratur zum Thema Sheafett sei auf die Veröffentlichungen von Itoh et al. in *Oléagineux*, 29,5, 253 (1974), Olberg et al. in *Seifen-Öle-Fette-Wachse*, 113,10, 333 (1987) und Peers in *J.Sci.Food Agric.* 28, 1000 (1977) verwiesen.

Sheafett und Sheafettfraktionen sind in der Hautpflege seit langem für ihre pflegenden und schützenden Eigenschaften bekannt. Die Wirkung dieser Fettstoffe wird auf eine Beeinflussung biochemischer Entzündungsprozesse zurückgeführt, da die UV-Absorption im UVA- und UVB-Bereich nur schwach ausgeprägt ist. Am Markt besteht jedoch ein Bedürfnis nach leicht zugänglichen, pflanzlichen Rohstoffen für die Haut- und Haarpflege, die über eine verbesserte Wirksamkeit verfügen.

In diesem Zusammenhang sei beispielsweise auf die Patentanmeldung FR-A 2 676 645 (Sederma) verwiesen, in der Sonnenschutzmittel mit einem synergistischen Gehalt an unverseifbaren Sheafett-Anteilen und einer bestimmten Bakterienkultur offenbart werden. Die Nachteile einer solchen Formulierung bestehen jedoch darin, daß zum einen in technisch aufwendiger Weise unverseifbare Anteile aus dem Sheaöl abgetrennt werden müssen und zum anderen eine bewußt herbeigeführte bakterielle Kontamination den Marktbedürfnissen nach keimfreien und möglichst konservierungsfreien Produkten diametral gegenübersteht.

Die Aufgabe der Erfindung hat somit darin bestanden, Wirkstoffe auf Basis Sheafett zur Verfügung zu stellen, die leicht zugänglich sind und gegenüber den Ausgangsstoffen eine

...

verbesserte kosmetische bzw. pharmazeutische Wirkung aufweisen.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind kosmetische und/oder pharmazeutische Zubereitungen, enthaltend Sheakonzentrate mit einem erhöhten Gehalt an unverseifbaren Anteilen im Bereich von 20 bis 80, vorzugsweise 30 bis 70 und insbesondere 40 bis 60 Gew.-% - bezogen auf die Konzentrate.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß Fraktionen des Shea-fetts, die einen Gehalt an unverseifbaren Anteilen im Bereich von 20 bis 80 Gew.-% aufweisen und die z.B. durch konventionelle Destillation unter vermindertem Druck erhalten werden können, sowohl gegenüber dem Ausgangsstoff als auch gegenüber den reinen isolierten unverseifbaren Anteilen eine in synergistischer Weise verbesserte UV-Absorption und antiinflammatorische bzw. hautkosmetische Wirksamkeit besitzen.

Zusammensetzung der Sheakonzentrate

Die erfindungsgemäßen Sheakonzentrate enthalten 20 bis 80, vorzugsweise 30 bis 70 und insbesondere 40 bis 60 Gew.-% unverseifbare Anteile, d.h. gegenüber den Ausgangsstoffen ist dieser Anteil im Mittel um den Faktor 5 bis 10 erhöht. In Summe weisen die erfindungsgemäßen Sheakonzentrate die folgende typische Zusammensetzung auf:

...

Tri- und Partialglyceride	:	5	bis	85 Gew.-%
Freie Fettsäuren	:	0,1	bis	5 Gew.-%
Unverseifbare Anteile	:	30	bis	70 Gew.-%
Nicht identifizierbare Anteile	:		ad	100 Gew.-%

Typischerweise enthalten die unverseifbaren Anteile der Sheakonzentrate 1 bis 15 Gew.-% Kohlenwasserstoffe (z.B. Karitene), 70 bis 80 Gew.-% Triterpenalkohole (z.B. β -Amyrin, Butyrospermol, α -Amyrin, Lupeol und Cyclobranol) bzw. deren Ester mit Zimtsäure, 3 bis 10 Gew.-% Sterole (z.B. Stigmasterol und Avennasterol) bzw. deren Ester mit Zimtsäure sowie 1 bis 5 Gew.-% Methylsterole (z.B. Obtusifoliosol, Cycloolucalenol und Gramisterol) bzw. deren Ester mit Zimtsäure.

Aus anwendungstechnischer Sicht haben sich solche Sheakonzentrate als besonders geeignet erwiesen, die eine Iodzahl im Bereich von 70 bis 110, vorzugsweise 75 bis 100 und einen Anteil an Zimtsäureverbindungen, d.h. Ester der Zimtsäure mit den alkoholischen Bestandteilen des Unverseifbaren (Triterpenalkohole, Sterole), im Bereich von 15 bis 50, vorzugsweise 30 bis 45 Gew.-% - bezogen auf die Konzentrate - aufweisen.

Die erfindungsgemäßen Sheakonzentrate können in den Zubereitungen in Mengen von 1 bis 25, vorzugsweise 2 bis 15 Gew.-% - bezogen auf die Zubereitungen - enthalten sein.

...

Herstellung der Sheakonzentrate

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Sheaölkonzentrate geht man von rohem, entsäuertem und vorzugsweise raffiniertem und/oder vorfraktioniertem Sheafett aus, das beispielsweise in an sich bekannter Weise, vorzugsweise in einer Kurzwegdestillationsapparatur, bei Temperaturen im Bereich 200 bis 300°C und unter vermindertem Druck (0,1 bis 0,0001 mbar) destilliert bzw. fraktioniert wird. Eine Fraktion, die bei einer Siedetemperatur im Bereich von 230 bis 260°C (0,1 bis 0,001 mbar) anfällt, zeigt dabei die besten anwendungstechnischen Eigenschaften. Es hat sich weiterhin als vorteilhaft erwiesen, die Destillation kontinuierlich durchzuführen und dabei das entgaste Einsatzmaterial bei einer Temperatur einzuspeisen, die 20 bis 40°C unterhalb der Destillationstemperatur liegt. Ferner kann es von Vorteil sein, den Fraktionierungsschritt mehrfach zu wiederholen. Vorzugsweise handelt es sich bei der Destillation um eine Molekulardestillation.

Es ist ferner ebenfalls möglich, geeignete Sheakonzentrate durch Extraktion des technischen Sheafetts mit geeigneten organischen Lösungsmitteln wie beispielsweise kurzkettigen Alkoholen, vorzugsweise Ethanol, oder aber auch überkritischem Kohlendioxid [vgl. Turpin et al. in Fat Sci. Technol., 92, 179 (1990)] herzustellen.

Derivatisierung

Die Erfindung schließt die Erkenntnis ein, daß die erfindungsgemäßen Sheakonzentrate auch chemisch derivatisiert

...

werden können und bei diesen Reaktionen die vorteilhaften Eigenschaften weitgehend erhalten bleiben. Typische Beispiele hierfür sind

*** die Alkoxylierung von Sheakonzentraten in Gegenwart basischer Katalysatoren wie beispielsweise Natriummethylat oder calciniertem Hydrotalcit. Vorzugsweise wird 1 Mol des Konzentrats in an sich bekannter Weise mit 1 bis 20 und insbesondere 1 bis 10 Mol Ethylen- und/oder Propylenoxid umgesetzt, sowie

*** die Veresterung von Sheakonzentraten in Gegenwart basischer oder saurer Veresterungskatalysatoren mit Carbonsäuren mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Essigsäure oder Fettsäuren der Formel (I)



in der R^1CO für einen aliphatischen, linearen oder verzweigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 und/oder 1, 2 oder 3 Doppelbindungen steht.

Typische Beispiele sind Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselininsäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen, die z.B. bei der Druckspaltung von natürlichen Fetten und Ölen, bei der Reduktion von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosyn-

...

these oder der Dimerisierung von ungesättigten Fettsäuren anfallen.

Bevorzugt sind technische Fettsäuren mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise Kokos-, Palm-, Palmkern- oder Talgfettsäure.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann die Veresterung mit aromatischen Carbonsäuren, insbesondere mit Zimtsäure oder ein- bzw. mehrwertigen Hydroxycarbonsäure, sogenannten "AHA"-Säuren wie beispielsweise Milchsäure, Äpfelsäure, Weinsäure und/oder vorzugsweise Citronensäure durchgeführt werden.

Die Lehre zur Veresterung ist dahingehend zu verstehen, daß die Veresterung nicht nur mit den freien Säuren, sondern grundsätzlich auch mit deren Derivaten, also Salzen, Estern, Chloriden, Anhydriden und dergleichen durchgeführt werden kann.

Im Sinne der Erfindung umfaßt der Begriff Sheakonzentrate demnach auch derivatisierte, insbesondere alkoxylierte oder nachveresterte Produkte. Die Derivate eignen sich beispielsweise zur Herstellung von Sonnenschutzmitteln.

Gewerbliche Anwendbarkeit

Die erfindungsgemäßen Sheakonzentrate zeichnen sich gegenüber der menschlichen Haut durch pflegende und schützende Eigenschaften aus. Sie verfügen zudem über eine antiinflammatori-

...

sche Wirkung. Ein besonderer Vorteil der Konzentrate liegt in einer verbesserten UV-Absorption, einer höheren Hydrophilie, Emulgierleistung und Hautverträglichkeit.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft daher ihre Verwendung zur Herstellung von kosmetischen und/oder pharmazeutischen Zubereitungen, in denen sie in Mengen von 1 bis 25, vorzugsweise 2 bis 15 Gew.-% - bezogen auf die Zubereitungen - enthalten sein können.

Als kosmetische und/oder pharmazeutische Zubereitungen sind beispielsweise - ohne Anspruch auf Vollständigkeit - Mittel zur externen Applikation auf Haut und Haaren, wie z.B. Hautcremes, Körperlotionen, Wundschutzcremes, Sonnenschutzmittel, Pflegeöle, Abschminkmittel, Lippenstifte, Salben und Haarkuren zu nennen.

Neben den erfindungsgemäßen Sheakonzentrate können die Zubereitungen weitere typische Inhaltsstoffe aufweisen. Hierzu gehören unter anderem mit den Inhaltsstoffen kompatible Tenside. Typische Beispiele sind Fettalkoholpolyglycoethersulfate, Monoglyceridsulfate, Ethercarbonsäuren, Fettsäureisethionate, Fettsäuretauride, Fettsäuresarcosinate, Alkyloligoglucoside, Alkylamidobetaine, quartäre Ammoniumverbindungen, Esterquats und/oder Eiweißfetthydrolysate bzw. Eiweißfettsäurekondensate auf tierischer oder vorzugsweiser pflanzlicher Basis.

Als Hilfs- und Zusatzstoffe kommen ferner Ölkörper, Emulgatoren, Fette und Wachse, Verdickungsmittel, biogene Wirkstoffe

...

fe, Filmbildner, Duftstoffe, Farbstoffe, Perlglanzmittel, Konservierungsmittel, Lichtschutzmittel und pH-Regulatoren in Betracht.

Als Ölkörper kommen beispielsweise Guerbetalkohole auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, Ester von linearen C₆-C₂₀-Fettsäuren mit linearen C₆-C₂₀-Fettalkoholen, Ester von verzweigten C₆-C₁₃-Carbonsäuren mit linearen C₁₆-C₁₈-Fettalkoholen, Ester von linearen C₁₀-C₁₈-Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, insbesondere 2-Ethylhexanol, Ester von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit zweiwertigen Alkoholen und/oder Guerbetalkoholen, Triglyceride auf Basis C₆-C₁₀-Fettsäuren, pflanzliche Öle, verzweigte primäre Alkohole, substituierte Cyclohexane und/oder Dialkylether in Betracht.

Als Emulgatoren kommen sowohl bekannte W/O- als auch O/W-Emulgatoren in Frage. Typische Beispiele für Fette sind Glyceride, als Wachse kommen u.a. Bienenwachs, Paraffinwachs oder Mikrowachse in Frage. Geeignete Verdickungsmittel sind beispielsweise vernetzte Polyacrylsäuren und deren Derivate, Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner Fettalkohole, Monoglyceride und Fettsäuren, Polyacrylate, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon. Unter biogenen Wirkstoffen sind beispielsweise Pflanzenextrakte, Eiweißhydrolysate und Vitaminkomplexe zu verstehen. Gebräuchliche Filmbildner sind beispielsweise Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymerisate, Polymere der Acrylsäurereihe, quaternäre Cellulose-Derivate und ähnliche Verbindungen. Als Konservierungsmittel

...

eignen sich beispielsweise Formaldehydlösung, p-Hydroxybenzozat oder Sorbinsäure. Als Perlglanzmittel kommen beispielsweise Glycoldistearinsäureester wie Ethylenglycoldistearat, aber auch Fettsäuren und Fettsäuremonoglycolester in Betracht. Als Farbstoffe können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation "Kosmetische Färbemittel" der Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, veröffentlicht im Verlag Chemie, Weinheim, 1984, zusammengestellt sind. Diese Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

Der Gesamtanteil der Hilfs- und Zusatzstoffe kann 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - betragen. Die Herstellung der Mittel kann in an sich bekannter Weise, d.h. beispielsweise durch Heiß-, Kalt-, Heiß-Heiß/Kalt- bzw. PIT-Emulgierung erfolgen. Hierbei handelt es sich um rein mechanische Verfahren, eine chemische Reaktion findet nicht statt.

Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf einzuschränken.

...

BeispieleI. Herstellung des SheakonzentratsBeispiel 1:

Destillation. In einer 1-1-Kurzwegdestillationsapparatur mit einer Verdampferfläche von 0,04 m² wurden 500 g raffiniertes und fraktioniertes Sheafett der Zusammensetzung gemäß Tabelle 1 vorgelegt:

Tabelle 1

Zusammensetzung des eingesetzten Ausgangsmaterials

Zusammensetzung	Gew.-%
Triglyceride	70
Freie Fettsäuren	1
Unverseifbare Anteile (gesamt)	10
- Triterpenalkohole	75
- Kohlenwasserstoffe	18
- Sterole	5
- Methylsterole	2
Nicht identifizierbare Bestandteile	19

Bei 230 bis 260°C und 0,03 mbar wurde eine Sheakonzentrat erhalten, das die folgende Kennzahlen gemäß Tabelle 2 aufwies:

Tabelle 2:
Produktkennzahlen (Produkt "I")

Iodzahl	95
Unverseifbare Anteile	50 Gew.-%
Zimtsäureverbindungen	35 Gew.-%

Beispiel 2:

Extraktion. In einer kontinuierlich arbeitenden Gegenstrom-extraktionskolonne wurde eine flüssige Fraktion des Sheafetts mit Ethanol als Lösungsmittel extrahiert. Es wurde ein Konzentrat mit einem Gehalt von 40,8 Gew.-% UV-absorbierenden unverseifbaren Anteilen erhalten (Produkt "II"). In Tabelle 3 sind die Prozeßparameter und die Kennzahlen zusammengefaßt:

Tabelle 3:
Prozeßparameter und Kennzahlen

Einsatzmenge	20,25 kg flüssige Sheafraktion
Lösungsmittel	800 kg Ethanol
Kolonnenlänge	7 m
Kolonnenpackung	4-6 mm Füllkörper
Kolonnentemperatur	ca. 60°C (elektrische Heizung)
Ausbeute	ca. 20 % Konzentrat

...

Zur Durchführung der Extraktion wurde die flüssige Sheafraktion am Kopf der Kolonne eingespeist und dem aufsteigenden Ethanol entgegengeführt. Während die abgereicherte Sheafraktion am Boden der Kolonne als Nebenprodukt anfiel, wurde am Kolonnenkopf das angereicherte Ethanol abgenommen und einer Flashdestillation bei 130°C unterworfen. 95 Gew.-% des Destillationsrückstandes, der das rohe Sheakonzentrat enthielt, wurden erneut auf den Kopf der Kolonne aufgegeben und das rückgewonnene Ethanol in den Kreislauf zurückgeführt. Ein Fließschema ist in Abbildung 1 wiedergegeben.

Beispiel 3:

Ethoxylierung. In einem 1-l-Stahlautoklaven wurden 500 g Sheakonzentrat aus Beispiel 1 vorgelegt und mit 3,8 g - entsprechend 0,5 Gew.-% bezogen auf das Reaktionsendprodukt - Natriummethylat in Form einer 30 Gew.-%igen Lösung in Methanol versetzt. Der Autoklav wurde dreimal abwechselnd evakuiert und mit Stickstoff belüftet und die Reaktionsmischung auf 180°C erhitzt. Dann wurde portionsweise 220 g (5 Mol) Ethylenoxid aufgepreßt, wobei der Druck bis auf 4,8 bar anstieg. Die Reaktion wurde fortgesetzt bis der Druck wieder auf 1 bar abgefallen war. Nach einer Nachreaktion von 30 min wurde der Reaktor abgekühlt und entspannt. Das ethoxylierte Sheakonzentrat wurde in praktisch quantitativer Ausbeute erhalten und mit Milchsäure auf pH = 7 eingestellt (Produkt "III").

...

Beispiel 4:

Nachveresterung. In einer 1-l-Rührapparatur aus rostfreiem Stahl wurden 500 g des Sheakonzentrats aus Beispiel 1 vorgelegt und bei vermindertem Druck (ca. 100 mm Hg) und einer Temperatur von 105°C 120 min getrocknet. Danach wurde die Temperatur langsam auf 70°C herabgesenkt und das Vakuum allmählich gebrochen. Unter Rühren wurden getrockneten Konzentrat 50 g Zimtsäuremethylester (Reinheit 99 Gew.-%) und 1,25 g Natriummethylat zugesetzt. Die Temperatur wurde wieder auf 90°C gesteigert und ein Vakuum von ca. 10 mm Hg angelegt. Nach einer Reaktionszeit von 5 bis 7 h wurde die Temperatur auf 80°C gesenkt und das Vakuum gebrochen. Zur Neutralisation des Katalysators wurde dem nachveresterten Ansatz Citronensäure in Form einer 50 Gew.-%igen Lösung zugesetzt und weitere 30 min gerührt. Abschließend wurde das Produkt bei 200 bis 220°C und 1 bis 8 mm Hg desodoriert (Produkt "IV").

...

II. Rezepturbeispiele2.1. W/O-Bodylotion

Phase I : Dehymuls(R) HRE 7	7,0 Gew.-%
Cetiol(R) V	7,0 Gew.-%
Cetiol(R) SN	7,0 Gew.-%
Zinkoxid	2,0 Gew.-%
Copherol(R) F 1300	0,5 Gew.-%
Sheakonzentrat (gemäß I) ...	2,0 Gew.-%
Phase II : Gluadin(R) AGP	0,5 Gew.-%
Glycerin 86 %ig	5,0 Gew.-%
MgSO ₄ * 7 H ₂ O	0,5 Gew.-%
Wasser, Konservierungsmittel ad 100	Gew.-%

2.2. W/O-Hautcreme

Phase I : Monomuls(R) 90-018	2,5 Gew.-%
Cetiol(R) J 600	2,0 Gew.-%
Bienenwachs 8100	2,0 Gew.-%
Titandioxid	3,0 Gew.-%
Zinkoxid	2,0 Gew.-%
Cetiol(R) A	2,0 Gew.-%
Cetiol(R) S	10,0 Gew.-%
Sheakonzentrat (gemäß I) ...	4,0 Gew.-%
Phase II : Glycerin 86 %ig	5,0 Gew.-%
MgSO ₄ * 7 H ₂ O	1,0 Gew.-%
Wasser, Konservierungsmittel ad 100	Gew.-%

...

2.3. W/O-Baby Wundschutzcreme

Phase I : Monomuls(R) 90-018	2,5 Gew.-%
Lanolin	10,0 Gew.-%
Sheakonzentrat (gemäß I) ...	5,0 Gew.-%
Cetiol(R) LC	8,0 Gew.-%
Zinkoxid	20,0 Gew.-%
Phase II : Glycerin 99,5 %ig DAB	20,0 Gew.-%
MgSO ₄ * 7 H ₂ O DAB	1,0 Gew.-%
Wasser, Konservierungsmittel ad 100	Gew.-%

2.4. O/W-Lotion "High Care"

Phase I : Cutina(R) CBS	9,0 Gew.-%
Cutina(R) E 24	2,0 Gew.-%
Eumulgin(R) B2	1,0 Gew.-%
Eutanol(R) G	3,0 Gew.-%
Sheakonzentrat (gemäß I) ...	3,0 Gew.-%
Cetiol(R) S	4,0 Gew.-%
Phase II : Glycerin 86 %ig	5,0 Gew.-%
Wasser, Konservierungsmittel ad 100	Gew.-%
Phase III: Collapur(R)	5,0 Gew.-%

...

2.5. O/W-Sonnenschutzlotion

Phase I : Emulgade(R) SE	8,0 Gew.-%
Cetiol(R) SN	3,0 Gew.-%
Sheakonzentrat (gemäß IV) ..	2,0 Gew.-%
Cetiol(R) LC	3,0 Gew.-%
Copherol 1250	1,0 Gew.-%
Lanette(R) D	1,0 Gew.-%
Parsol(R) MCX	7,5 Gew.-%
Parsol(R) 1789	2,0 Gew.-%
Uvinul(R) M 40	1,0 Gew.-%
Phase II : Glycerin 86 %ig	
Wasser, Konservierungsmittel	ad 100 Gew.-%
Phase III: Collapur(R)	5,0 Gew.-%
Hydagen(R) B	2,0 Gew.-%

2.6. Pflegeöl

Mandelöl	15,4 Gew.-%
Cetiol(R) V	5,1 Gew.-%
Cetiol(R) SN	12,5 Gew.-%
Cetiol(R) J 600	28,0 Gew.-%
Cetiol(R) S	10,0 Gew.-%
Eutanol(R) G	15,0 Gew.-%
Myritol(R) 318	8,0 Gew.-%
Vitamin A palmitat	0,5 Gew.-%
Copherol(R) F 1300	1,0 Gew.-%
Eumulgin(R) L	2,0 Gew.-%
Sheakonzentrat (gemäß III)	2,0 Gew.-%

...

2.7. O/W-Sonnenschutzsoftcreme

Emulgade(R) SE	8,0 Gew.-%
Lanette(R) O	1,5 Gew.-%
Cetiol(R) B	3,0 Gew.-%
Sheakonzentrat (gemäß I)	15,0 Gew.-%
Baysilon(R) M 350	0,5 Gew.-%
Parsol(R) MCX	3,0 Gew.-%
Parsol(R) 1789	1,5 Gew.-%
Glycerin 86 %ig	5,0 Gew.-%
Wasser, Konservierungsmittel	ad 100 Gew.-%
Viskosität	75.000 mPa.s

2.8. W/O-Sonnenschutzcreme

Cetiol(R) B	5,0 Gew.-%
Sheakonzentrat (gemäß I)	15,0 Gew.-%
Lameform(R) TGI	4,0 Gew.-%
Monomuls(R) 90-O 18	2,0 Gew.-%
Bienenwachs 8100	3,0 Gew.-%
Zinkoxid	2,0 Gew.-%
Parsol(R) MCX	3,0 Gew.-%
Parsol(R) 1789	1,5 Gew.-%
Glycerin 86 %ig	5,0 Gew.-%
Magnesiumsulfat * 7 H ₂ O	1,0 Gew.-%
Wasser, Konservierungsmittel	ad 100 Gew.-%
Viskosität	1.200.000 mPa.s

...

2.9. Lippenpflegestift

Cutina(R) LM	72,0 g
Sheakonzentrat (gemäß I)	3,0 g
Myritol(R) 318	13,0 g
Copherol(R) 1250	5,0 g

2.10. Haarkur mit natürlichem Sonnenschutz

Phase I : Dehyquart(R) DAM	1,4 Gew.-%
Lanette(R) O	1,0 Gew.-%
Cutina(R) MD	0,5 Gew.-%
Eumulgin(R) B2	0,8 Gew.-%
Generol(R) 122	1,0 Gew.-%
Sheakonzentrat (gemäß I) ...	3,0 Gew.-%
Phase II : Wasser, Konservierungsmittel ad 100	Gew.-%

Die eingesetzten Inhaltsstoffe sind in Tabelle 2 aufgelistet.
 Bei den angegebenen Bezeichnungen handelt es sich um eingetragene Warenzeichen. Viskositäten wurden nach Brookfield RVT bei 23°C, Spindel TE (mit Helipath), 4 Upm gemessen.

...

Tabelle 2
Eingesetzte Inhaltsstoffe

Bezeichnung		Herst.	CTFA-Registrierung
Cetiol	A B J600 LC S SN V	Henkel	Hexyl laurate Di-n-butyl adipate Oleyl erucate Coco caprylate caprate Dioctylcyclohexane Cetearyl isononanoate Decyl oleate
Copherol	1250 F1300	Henkel Corp.	Tocopherol acetate Tocopherol
Collapur		Grünau	Soluble collagen
Cutina	CBS E 24 LM MD	Henkel	Glyceryl stearate mix. PEG 20 - glyceryl stearate Castor oil Glyceryl stearate
Dehymuls	HRE7	Henkel	Gehärt.Ricinusöl + 7EO
Dehyquart	DAM	Henkel	Distearyldimonium chloride

...

Tabelle 2 (Forts.)
Eingesetzte Inhaltsstoffe

Bezeichnung		Herst.	CTFA-Registrierung
Emulgade	SE	Henkel	Glyceryl stearate mix.
Eumulgin	B2 L	Henkel	Ceteareth-20 PEG-2-Ceteareth-9
Eutanol	G	Henkel	Octyl dodecanol
Generol	122	Henkel	Soja sterol
Glutadin	AGP	Henkel	Hydrolyzed wheat protein
Hydagen	B	Henkel	Antiphlogistikum
Lanette	O	Henkel	Ceteareth alcohol
Lameform	TGI	Henkel	Polyglyceryl-3-Diiso- stearate
Monomuls	90018	Grünau	Glyceryl oleate
Myritol	318	Henkel	Caprylic capric triglyceride

...

Tabelle 2 (Forts.)
Eingesetzte Inhaltsstoffe

Bezeichnung		Herst.	CTFA-Registrierung
Parsol	MCX 1789	Givaudan	Octyl methoxycinnamate Butyl methoxydiben- zoyl-methane
Uwinul	M 40	BASF	Benzophenone-3

Patentansprüche

1. Kosmetische und/oder pharmazeutische Zubereitungen, enthaltend Sheakonzentrate mit einem erhöhten Gehalt an unverseifbaren Anteilen im Bereich von 20 bis 80 Gew.-% - bezogen auf die Konzentrate.
2. Zubereitungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie Sheakonzentrate mit einer Iodzahl im Bereich von 70 bis 110 enthalten.
3. Zubereitungen nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie Sheakonzentrate mit einem Anteil an Zimtsäureverbindungen im Bereich von 15 bis 50 Gew.-% - bezogen auf die Konzentrate - enthalten.
4. Zubereitungen nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Sheakonzentrate in Mengen von 1 bis 25 Gew.-% - bezogen auf die Zubereitungen - enthalten.
5. Verfahren zur Herstellung von Sheakonzentraten mit verbesserten kosmetischen Eigenschaften, bei dem man technisches Sheafett bei Temperaturen im Bereich 200 bis 300°C und unter vermindertem Druck (0,1 bis 0,0001 mbar) einer Molekulardestillation unterwirft.
6. Verfahren zur Herstellung von Sheakonzentraten mit verbesserten kosmetischen Eigenschaften, bei dem man technisches Sheafett mit kurzkettigen Alkoholen unterwirft.

...

7. Verfahren nach den Ansprüchen 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Konzentrate in an sich bekannter Weise einer Alkoxylierung unterwirft.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Konzentrate in ansich bekannter Weise einer Nachveresterung unterwirft.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Nachveresterung mit Zimtsäure durchführt.
10. Verwendung von Sheakonzentraten gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von kosmetischen und/oder pharmazeutischen Zubereitungen.

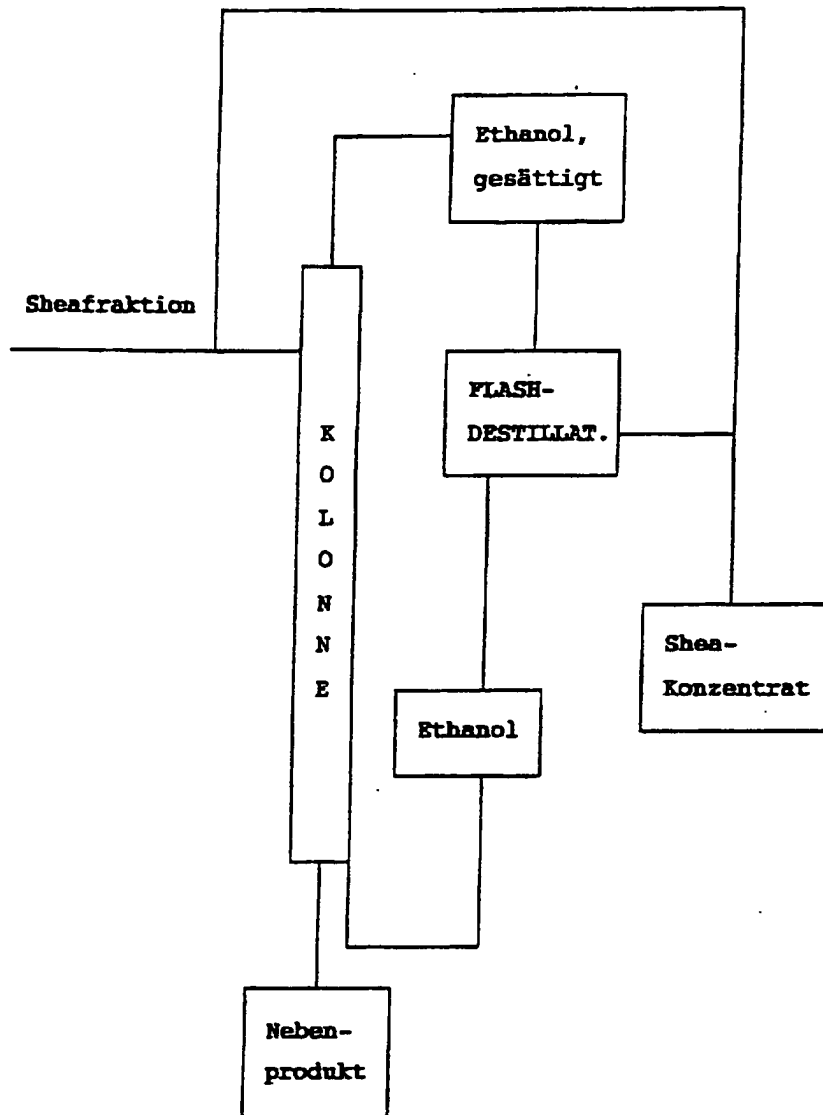


Abbildung 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter national Application No
PCT/EP 95/02755

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 A61K35/78 A61K7/48		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 A61K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US,A,4 661 343 (ARLETTE ZABOTTO ET AL.) 28 April 1987	
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9312, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class B04, AN 93-096739 & JP,A,5 039 225 (KOWA CO LTD) 19 February 1993 see abstract	
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents :		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "A" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 2 November 1995		Date of mailing of the international search report 5.12.95
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016		Authorized officer Rempp, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 95/02755

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-4661343	28-04-87	LU-A- 85130	12-09-85
		CA-A- 1220722	21-04-87
		DE-A- 3470662	01-06-88
		EP-A, B 0145607	19-06-85
		JP-B- 6080004	12-10-94
		JP-A- 60139607	24-07-85
<hr/>			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/02755

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 A61K35/78 A61K7/48

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfobjekt (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfobjekt gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US,A,4 661 343 (ARLETTE ZABOTTO ET AL.) 28. April 1987 ---	
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9312, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class B04, AN 93-096739 & JP,A,5 039 225 (KOWA CO LTD) 19. Februar 1993 siehe Zusammenfassung -----	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abchlusses der internationalen Recherche

2. November 1995

Abmeldedatum des internationalen Recherchenberichts

5.12.95

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5318 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tlx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bevormundeter

Rempp, G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/02755

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-4661343	28-04-87	LU-A- 85130	12-09-85
		CA-A- 1220722	21-04-87
		DE-A- 3470662	01-06-88
		EP-A,B 0145607	19-06-85
		JP-B- 6080004	12-10-94
		JP-A- 60139607	24-07-85

Agarwal, Pavan K.

From: Romano, F M (Fred) [fromano@agere.com]
Sent: Friday, September 17, 2004 11:51 AM
To: Feldhaus, John J.
Cc: Agarwal, Pavan K.
Subject: FW: ETTP - Les Brown List

John,

I have addressed this issue with one of TI's in-house litigation counsel. You may proceed to contact Mr. Brown with the following guidance. Please indicate to him that Agere has coordinated with Mr. Larry Schroeder of the TI law group and that Larry would like to have a TI attorney present for the interview. So, once the meeting time is set up you or I should contact Larry in order to arrange for a TI attorney to be there.

It is understood that the meeting will likely be during business hours. If Mr. Brown inquires about a fee, please indicate our willingness to compensate him directly or to compensate TI if this is done on TI time. We will advise Larry (as a courtesy) if Mr. Brown wishes to be compensated directly.

Larry's tel no: 972-917-5211.

Regards,

Fred

-----Original Message-----

From: Romano, F M (Fred)
Sent: Friday, September 17, 2004 11:39 AM
To: 'Schroeder, Larry'
Subject: FW: ETTP - Les Brown List

Larry,

As discussed we would like to coordinate with you in order to have an informal meeting with Mr. Les Brown. Please advise me as to how you would like to proceed.

Regards,

Fred

407-371-3250

-----Original Message-----

From: Feldhaus, John J. [mailto:JFeldhaus@foley.com]
Sent: Monday, September 13, 2004 3:40 PM
To: Romano, F M (Fred)
Subject: FW:ETTP - Les Brown List

Fred,

We would like to explore the following topics with Les Brown, who was the chair for the V.92 standard setting committee, and who we understand is now employed by TI:

09/17/2004

- A. Formation of V.92 standard setting committee
 - Impetus for forming the committee
 - Early participants
 - First introduction of concepts underlying V.92 into standard setting process
 - Industry knowledge of V.92 concepts, e.g., quick connect, pre-dating formation of committee on V.92
- B. Documentation related to setting the V.92 standard
 - Types of documents that were prepared, and which ones still exist
 - Location of documents and procedure for obtaining copies of the same
- C. List of committee members involved in V.92, and availability of information to non-committee members
 - Any specific information related to particular committee members, e.g., Micron
- D. Knowledge about, or contact with, Eric Dowling or Mark Anastasi, inventors of U.S. Patent No. 6,574,239
- E. Knowledge about V.90 standard setting process, especially time frame nearing finalization of the standard
- F. Possibility of acting as a consultant on the foregoing, as well as regarding any other prior art knowledge regarding the concepts under V.92, e.g., quick connect

Thanks
John & Pavan

IMPORTANT NOTICE: The preceding message may be confidential or protected by the attorney-client privilege. It is not intended for transmission to, or receipt by, any unauthorized persons. If you believe that it has been sent to you in error, do not read it. Please reply to the sender that you have received the message in error. Then destroy it. Thank you.

09/17/2004

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.